

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313704

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/00
C08F 2/02
C08F 4/34
C08F 20/10

(21)Application number : 11-124431

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1999

(72)Inventor : TAKIZAWA YOICHI
YOSHIDA TETSUYA

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably proceeding the polymerization by substantially using no solvent and using a thermally decomposition type polymerization initiator without uncontrollability of polymerization reaction.

SOLUTION: This invention relates to a bulk polymerization of polymerizable unsaturated bond-bearing monomers mainly comprising acrylic alkyl esters, a reaction mixture in which 0.0001-0.5 pts.wt. of a polymerization initiator having 10 hours of the half-life temperature per 100 pts.wt. of a monomer bearing a polymerizable unsaturated bond is homogeneously admixed, and their temperature is adjusted to 20-80°C to start the polymerization reaction in the reaction mixture. After the start of the polymerization, the maximum temperature of the reaction mixture is attained in the range of from 100-140°C by utilizing the self-heating of the reaction system as the polymerization initiator is consumed and 15-50 wt.% of the monomer bearing a polymerizable unsaturated bond used in the polymerization are polymerized. According to this invention, an acrylic alkyl ester or the like can be bulk-polymerized under control.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開2000-3

(P2000-3137)

(43) 公開日 平成12年11月14日

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	予-マ:
C 0 8 F	2/00	C 0 8 F	2/00 A 4
	2/02		2/02 4
	4/34		4/34 4
	20/10		20/10

審査請求 未請求 請求項の数12 O L

(21) 出願番号	特願平11-124431	(71) 出願人	000202350 綜研化学株式会社 東京都豊島区高田3丁目29番
(22) 出願日	平成11年4月30日(1999.4.30)	(72) 発明者	滝 沢 容 一 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研 社研究所内
		(72) 発明者	宮 田 哲 也 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研 社研究所内
		(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外)

(54) 【発明の名称】 アクリル系重合体の製造法

(57) 【要約】

【解決手段】本発明は、アクリル系アルキルエステルを主成分とする重合性不飽和結合を有するモノマーを塊状重合させる方法であって、10時間半減期温度が41.0℃以下の重合開始剤が上記重合性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して0.0001～0.5重量部の範囲内の量で均一に混合された反応液を、20～80℃に調整して、該反応液中で重合反応を開始させ、反応開始後は、該重合開始剤が消費されることによる該反応系の自己発熱を利用して反応物の最高温度を100～1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系アルキルエステルを主成分とする重合性不飽和結合を有するモノマーを塊状重合させる方法であって、

10時間半減期温度が41.0℃以下の重合開始剤を、上記重合性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して、0.0001～0.5重量部の範囲内の量で添加して、該重合性不飽和結合を有するモノマーの重合反応を開始させ、反応開始後は、該重合開始剤が消費されることによる該反応系の自己発熱を利用して反応物の最高温度を100～140℃の範囲内の温度に到達させて、該使用した重合性不飽和結合を有するモノマーの15～50重量%を重合させる方法。

【請求項2】 アクリル系アルキルエステルを主成分とする重合性不飽和結合を有するモノマーを塊状重合させる方法であって、

10時間半減期温度が41.0℃以下の重合開始剤を、上記重合性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して、0.0001～0.5重量部の範囲内の量で添加して、該重合性不飽和結合を有するモノマーの重合反応を開始させ、反応開始後は、該重合開始剤が消費されることによる該反応系の自己発熱を利用して反応物の最高温度を100～140℃の範囲内の温度に到達させた後、該重合性不飽和結合するモノマーを新たに添加する冷却操作により、該反応物の温度を100℃未満に急冷して、該重合に使用した重合性不飽和結合を有するモノマーの15～50重量%を重合させる方法。

【請求項3】 上記重合性不飽和結合を有するモノマーを20～80℃の温度に加熱または加温し、該加熱された重合性不飽和結合を有するモノマーに、上記重合開始剤を添加した後は、加熱操作または加温操作を停止し、該重合開始剤が消費されることによる該反応系の自己発熱を利用して反応物の最高温度を100～140℃に到達させることを特徴とする請求項第1項または第2項記載の方法。

【請求項4】 上記10時間半減期温度が41.0℃以下の重合開始剤が、イソブチルパーオキサイド、 α,α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパー

【請求項6】 上記重合開始剤を、重合性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して0.1重量部の範囲内の割合で用いることを、請求項第1項または第2項記載の方法。

【請求項7】 上記重合反応が開始した反応系外から加熱および冷却することなく、消費されることによる反応熱によって反応温度が100℃以上140℃未満の範囲内の温度に到達することを特徴とする請求項第1項または第2項

10 【請求項8】 上記重合開始剤が消費された後、温度を100℃よりも低くした後、さらに温度が41.0℃以下の重合開始剤を、反応重合性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して、0.0001～0.5重量部の範囲内の量で添加して、該重合反応を再び開始後は、該重合開始剤が消費されることによる自己発熱を利用して反応系の最高温度を100℃の範囲内の温度に到達させ、該重合性不飽和結合を有するモノマーとを合わせた総重量の15～50重量%をさらに重合させる操作を少なくとも一回繰り返すことを特徴とする請求項第1項または第2項記載の方法。

【請求項9】 上記自己発熱による反応温度が100℃以上140℃未満範囲内に保持することを特徴とする請求項第1項、第2項または第8項記載の方法。

【請求項10】 上記重合開始剤の10時間半減期温度が20～37.0℃の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項、第2項または第8項記載の方法。

30 【請求項11】 反応液が100～140℃の最高温度に達した後、該反応液に加熱されたモノマーを添加して反応液の温度を100℃以下に冷却することを特徴とする請求項第1項、第2項記載の方法。

【請求項12】 上記操作を繰り返して、重合性不飽和結合を有するモノマーの95.0重量%以上を重合させることを特徴とする請求項第8項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の技術分野】 本発明は実質的にアクリル系重合体の製造方法に関する。ま

状重合を行う方法（特公昭50-401号公報参照）、アクリル系モノマーとメルカプタン類とを含み、開始剤を實質的に含まない混合物を窒素雰囲気下で重合する方法（特許第258251号公報参照、バッチ式反応缶ではなく、押し出しタイプのバレル装置を使用して高温領域（150℃近傍）で重合する方法（特公平2-55448号公報参照）、バッチ式反応缶に光ファイバーでUV光を照射して、UV光のパルス照射により重合させる方法（特開平7-330815号公報参照）、バッチ式反応缶にUVを照射しつつ反応温度を段階的に変化させながらUV環境で重合する方法（特開平11-49811号公報参照）等が提案されている。

【0003】しかしながら、このようなアクリル系モノマーは、反応性が高いことから、熱分解型重合開始剤を用いた工業的規模の既存のバッチ式反応缶中で反応させようとしても、反応装置内における発熱が激しく、この反応熱を反応系外に除去することが難しく、反応缶中で熱分解型重合開始剤を用いて有効に反応を制御しながらアクリル系モノマーを塊状重合することはできなかった。

【0004】また、バレル式装置を用いた反応では、反応温度を高温領域に設定する必要があり、温度制御の精度が低くなることに伴って、得られる重合体の分子置分布が広くなり、得られる重合体の分子量が多分散になるとの問題点がある。さらに、UV照射装置を用いたバレル式装置では、温度制御が難しく、高精度の反応制御を行うことができない。さらに、UV照射装置を設けたバッチ式反応缶では、スケールアップに伴う発熱を制御するための除熱設備に多大なコストがかかり、既存設備を用いてアクリル系重合体を大量に生産する方法には向いていない。

【0005】ところで、アクリル系モノマーを用いた塊状重合は、生成した重合体に溶剤が含有されず、さらに生成した重合体中に界面活性剤などが含有されないことから、生成した重合体からの溶剤などの分離操作を必要とせず、また、耐水性などの特性を低下させる原因となりやすい界面活性剤のような他の成分を含有しないことから、反応の形態からみれば好ましい反応形態である。

【0006】しかしながら、熱分解性重合開始剤を用いた塊状重合では、使用されるモノマーの反応性が高いた

物またはシロップを重合させて熱硬化性製造するに際して、まず150℃以下の60%以上の予備重合体を製造してこれら取り出し、この予備重合体を重合率差になるように設定された多段重合工程で、性アクリル樹脂の製造方法が開示されている。この公報に示された実施例では、アゾビトリル、tert-ブチルパーオキシラウレート100重量部に対して0.01~0.1用されている。このアゾビスブチロニト減期温度は66℃であり、tert-ブチルラートの10時間半減期温度は98.3℃で、うに10時間半減期温度の高い熱分解型重合のように単重合体に対して0.01~0.3で使用するれば、反応開始と同時に反応系上昇し、高性能の冷却装置を用いなければならぬ。従って、この公報に記載の冷却能力を有する冷却装置を備えた反応各工程で反応が暴走しないように十分に段階で重合反応を進める必要がある。このに記載の方法では、反応系を冷却するためが必要となる。

【0008】また、特開昭58-87171号公報に、アクリル系単重合体に100重量部に対して70%の半減期が0.1~1000時間であり重合初期半減期が0.1~5時間のラジカル重合0.05~0.5重量部使用して40~120重量部を重合させる第1段階と、70%の半減期が1000時間より長く、かつ重合半減期が2時間以上であるラジカル重合0.001~1重量部添加して、第1段階100~200℃の温度で重合させる第2段階平均分子量10万~60万のアクチン剤を製造する方法が開示されている。本発明の発明で使用されている重合開始剤として、セチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピル、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジテ、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサン)ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチ

されている。このような熱重合開始剤を使用して、反応温度を40～120℃に制御しようとしても、使用する反応開始剤の活性に起因してその発熱量も著しく異なる。例えば、実施例で使用されているようなtert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等を使用した場合には、反応の開始と同時に反応系の温度が急峻に上昇することから、こうした発熱を抑えるためには非常に高性能の冷却装置を必要とするという問題がある。

【0010】また、特許第2752458号公報には、メチルメタクリレートを主成分とするモノマー混合物を完全混
10 合型反応器に仕込み、モノマー中の溶存酸素を1ppm以下とし、重合温度における半減期が0.5～120秒のラジカル重合開始剤を使用して、特定の攪拌力で攪拌しながら、ラジカル重合開始剤の半減期と平均滞留時間が特定の範囲内になるように平均滞留時間を設定して、130～160℃の範囲内の温度でモノマー転化率が45～70%になるように重合させるメタクリル系ポリマーの製造方法が開示されている。

【0011】そして、この公報に記載されている実施例において、具体的に使用されているラジカル重合開始剤
20 は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ラウロイルパーオキサイドなどであり、10時間半減期温度は41℃を超えるものである。このため例えば実施例および図2では、冷却装置として例えば-5℃の冷媒で冷却された熱交換装置を使用するなど、暴走反応を抑えるために非常に高性能の冷却装置が使用されている。

【0012】このように従来の塊状重合方法では、使用する重合開始剤を選択するという技術的思想はなく、発生した熱を高性能の冷却装置を用いて反応系外に搬送して暴走反応を抑制するという方法が採用されていた。従って、こうした方法では、冷却装置が非常に高価になるという問題がある。また、反応が均一に進行しにくい工業的規模のアクリル系重合体の製造においては、相当高性能の冷却装置を使用したとしても、反応タンク全体を均一に冷却することは非常に難しく、反応装置内の一部で反応が暴走すれば、その暴走反応は、反応系全体に波及する虞があり、実験室レベルで安定に進行する反応においてもスケールアップにおける工業的な製造方法において、そのまま適用することはできない。

重合させる方法であって、10時間半減期
℃以下の重合開始剤を、上記重合性不飽和モノマー100重量部に対して、0.00
重量部の範囲内の量で添加して、該重合性
するモノマーの重合反応を開始させ、反
重合開始剤が消費されることによる該反
を利用して反応物の最高温度を100～
内の温度に到達させて、該使用した重合
有するモノマーの15～50重量%を重
ある。

【0015】また、本発明はアクリル系
を主成分とする重合性不飽和結合を有
塊状重合させる方法であって、10時間半
1.0℃以下の重合開始剤を、上記重合性
有するモノマー100重量部に対して、
0.5重量部の範囲内の量で添加して、該
結合を有するモノマーの重合反応を開始
後は、該重合開始剤が消費されることに
自己発熱を利用して反応物の最高温度を
℃の範囲内の温度に到達させた後、該重
するモノマーを添加する冷却操作により、
度を100℃未満に急冷して、該重合に
不飽和結合を有するモノマーの15～5
させる方法である。

【0016】さらに、本発明では、上記
費されて反応系の温度が100℃よりも
さらに10時間半減期温度が41.0℃以下
を、反応系に残存する重合性不飽和結合
-100重量部に対して、0.00001～
範囲内の量で添加して反応液を再び調製
再び開始させ、反応開始後は、該重合開
ることによる該反応系の自己発熱を利用
高温度を100～140℃の範囲内の温
該重合体および重合性不飽和結合を有す
合わせた総重量の15～50重量%をさ
操作を少なくとも1回行うことが好まし
【0017】このように10時間半減期温
始剤を少量使用することにより、きわめ
開始剤が消費されることから、本発明の
暴走することなく進行する。そして、こ

【0019】アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルのようなアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジルのようなアクリル酸アリールエステル；アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピルのようなアクリル酸アルコキシアルキル；アクリル酸およびアクリル酸アルカリ金属塩などの塩；メタアクリル酸およびメタクリル酸アルカリ金属塩などの塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルのようなメタアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルのようなメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸エトキシプロピルのようなメタクリル酸アルコキシアルキル；エチレングリコールのジアクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、プロピレングリコールのジアクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジアクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジアクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジアクリル酸エステル；エチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジメタアクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリル酸エステルのような多価アクリル酸エステル；ト

物；アクリロイルアジリジン、メタクリン、アクリル酸-2-アジリジニルエチル、2-アジリジニルエチルのようなアジリジ化合物；アリルグリシジルエーテル、アジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、リル酸グリシジルエーテル、アクリル酸シジルエーテル、メタクリル酸-2-エチルエーテルのようなエポキシ基含有ビニル単量体；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルまたはメタクリル酸とポリプロピレン、ポリエチレングリコールとのモノエステル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシ基含有ビニル化合物；メタクリル酸アルキルエステル、フッ素アルキルエステル等の含フッ素ビニル単量体；アクリル酸を除く、イタコン酸、クロト酸、フマル酸のような不飽和カルボン酸、およびこれらの（部分）エステル化合物、2-クロルエチルビニルエーテル、モノクのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；アミド、N-メチロールメタクリルアミド、チルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；トキシシラン、γ-メタクリロキシプロピシラン、アリルトリメトキシシラン、リルプロピルアリルアミン、2-メトキシトキシシランのような有機ケイ素基含有単量体；その他、ビニル基を重合したモノ、カル重合性ビニル基を有するマクロモノ、フッ素系モノマー、シリコン含有モノマー、スチレン、シリコン等）を例示する。

【0020】これらの重合性不飽和化合物あるいは組み合わせて使用することができ、重合性不飽和結合を有するモノマーは、反て、液体であっても固体であってもよく、ともよいが、操作の簡便さから反応のモノマーを用いることが好ましい。上記の中でも特に反応速度が高く、線状重合

ステルを含有するモノマーを塊状重合するのに特に適している。

【0021】本発明の方法では、上記の不飽和結合を有するモノマーは、実質的に反応溶媒を使用せずに反応させる。本発明の方法では、上記不飽和結合を有するモノマーを、特定の重合開始剤を使用して重合させる。本発明では、重合開始剤として、10時間半減期温度が41.0℃以下、好ましくは20～37.0℃の範囲内にある重合開始剤を使用する。

【0022】このような重合開始剤の例としては、イソブチリルパーオキサイド（10時間半減期温度：32.7℃）、 α, α' -ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン（10時間半減期温度：35.9℃）、クミルパーオキシネオデカノエート（10時間半減期温度：36.5℃）、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート（10時間半減期温度：40.3℃）、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（10時間半減期温度：40.5℃）、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート（10時間半減期温度：40.5℃）、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート（10時間半減期温度：40.7℃）、ビス（4-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（10時間半減期温度：40.8℃）および2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4ジメチルバレロニトリル）（10時間半減期温度：30.0℃）を挙げることができる。

【0023】これらの重合開始剤単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの中でも、イソブチリルパーオキサイド（10時間半減期温度：32.7℃）、 α, α' -ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン（10時間半減期温度：35.9℃）、クミルパーオキシネオデカノエート（10時間半減期温度：36.5℃）、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4ジメチルバレロニトリル）（10時間半減期温度：30.0℃）を使用することが好ましく、さらに、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4ジメチルバレロニトリル）（10時間半減期温度：30.0℃）を使用することが特に好ましい。

【0024】上記重合開始剤は熱重合開始剤であって、しかもその10時間半減期温度が著しく低い。例えば、従来から一般に使用されている重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシイソブチレート（10時間半減期温度は7

を重合性不飽和結合を有するモノマー1として、0.0001～0.5重量部の範囲、0.0005～0.1重量部の範囲内、さ0.001～0.05重量部の範囲内の量、発明におけるこのような重合開始剤の使用、塊状重合などにおける反応開始剤の使用、常に少量であり、この重合開始剤によっ、マーの量は少量であり、その重合発熱量、放出される熱量を下回る。従って、例えば、を加熱して反応を開始させた後はこの反応熱を加える操作は通常は行わない。反応、この反応系では上記重合開始剤が消費さ、て発熱するが、本発明では重合開始剤の、ため、その発熱量は少なく反応が暴走す、温度が急激に上昇することはなく、また、度が低い重合開始剤を使用することから、重合開始剤が消費され、急峻に反応物の、重合開始剤がすべて消費されてしまえば、物の温度は上昇しない。なお、重合開始、限値を大きく逸脱すると、原料であるそ、などに反応が進行しないように通常配合、禁止剤によって、重合開始剤が消費され、応が進行しない。

【0026】そして、反応開始後は、該、費されることによる該反応系の自己発熱、物の最高温度を100～140℃の範囲、100～130℃の範囲内の温度に到達、範囲の上限を超えないようにする。通常、開始するために加熱した後、加熱あるい、止し重合反応が進行することに伴う自己、反応系の温度を100～140℃の範囲、00℃以上130℃未満の範囲内に到達、本発明の方法では、反応が進行し始めた、あるいは冷却をする必要はないが、反応、上記範囲内にするように、加熱あるいは、排除するものではない。

【0027】反応系の温度が140℃を、台による反応の暴走が始まり、この熱暴、ることが困難になる。また、最高温度が、ないと、この塊状重合反応により好まし

10

20

30

40

時間半減期温度の高い重合開始剤を使用すると、100～140℃の温度では開始剤が完全に消費されず、反応系の温度は上昇し、この反応系の温度上昇によって新たに熱重合が進行し、さらに反応系の温度が上昇してついには反応を制御することが不可能になってしまう。塊状重合における反応の暴走である。

【0028】本発明では、41.0℃以下という1時間半減期温度の低い重合開始剤を少量使用することによって引き起こされる重合反応によって生ずる反応熱を主として利用して反応系の温度を100～140℃の範囲内に急速に上昇させ、短時間で重合開始剤を消費させて、反応最高温度を反応制御可能な140℃以下に抑制している。

【0029】そして、本発明では、このような反応の最高到達温度を100～140℃の範囲内に保持する時間は短いことが好ましく、本発明の方法では、反応の最高到達温度を上記範囲内に通常は30秒～2分間維持する。最高到達温度が上記温度範囲に維持される時間が上記下限を大きく下回って短いと重合反応が有効に進行しないことがあり、また上記上限を大きく上回って長いと、好ましくない熱重合物が生ずることがある。

【0030】このようにして上記選択された重合開始剤を少量する1回の重合反応で、原料として使用したモノマーの15～50重量%が重合した部分重合物を得ることができる。そして、新たな重合開始剤を加えてこの工程を繰り返すことにより、各段階において、重合体と重合性不飽和結合を有するモノマーとを合わせた量の15～50重量%が反応し、こうした操作を繰り返すことにより、最終的には使用モノマーの少なくとも95.0%を重合させることが可能であり、本発明の方法によれば、使用したモノマーをほぼ全部を重合させることが可能になる。しかも、各工程における反応は、穏和な条件下で進行するために、暴走した塊状重合の生成物のように、短い鎖のポリマーが多数発生するといったことはなく、分子量の揃った均一なポリマーを製造することができる。

【0031】本発明の方法では、重合開始剤を配合したときに重合反応が進行しうる温度にモノマーを加熱あるいは加温し、このモノマー中に上記所定の反応開始剤を上記規定する量添加して重合反応を進行させる。重合開

開始剤を添加混合することもできる。

【0033】本発明の方法において重合開始させるのに必要なモノマーの加熱温度は80℃、好ましくは35～70℃、特に0～65℃である。このような温度に加熱し重合開始剤が有効に作用しはじめ本発明の反応が有効に進行し始める。こうして一時的に開始後は、重合開始剤が連鎖的に分解して反応系の温度は一気に100～140℃になるので、通常の場合、反応開始後は加熱する必要はなく、また、本発明で規定する本発明の規定に従って使用する限り、その40℃を超えることはないので特に冷却し、しかしながら、本発明はこうした段階の温度を調整するための加熱操作、加熱冷却操作などの温度調整操作を排除する。

【0034】こうして重合反応が開始し、開始すると自己発熱により、反応系の温度は上昇する。そして、その最高到達温度が100℃になると、添加した重合開始剤はほぼ完全に消費され、反応の進行に伴う発熱量は低下の放熱量の方が大きくなる。従って、その温度は上昇せず、そのまま放置すると反応100℃よりも低くなる。本発明では最高到達温度に達した後は、反応装置に設置したまま冷却することもできるし、あるいは冷却操作などを行うこともできる。できるだけ短時間で反応系の温度を100℃以下にすることが好ましく、このために、反応装置の最高温度にまで達した後は、反応装置に設置したまま冷却することもできるし、あるいは別の冷却装置を使用して冷却することもできるし、あるいは冷却操作などを行うこともできる。モノマーには、その反応系に含有されているモノマーの少なくとも95.0%が重合することが好ましく、この場合に使用されるモノマーは、最初に仕込んだモノマー100重量%のうち10～50重量部、好ましくは20重量部である。

【0035】このように反応させることと

10

20

30

40

最終的には本発明の方法により95.0重量%以上のモノマーを重合させることができる。

【0036】こうして多段で重合することにより、得られる部分重合シロップ（部分重合物、あるいは最終的には重合体）は、上記工程を繰り返すごとにその粘度は高くなり、例えば上記操作を一回行うことにより、その粘度は、その操作を行う前の原料の粘度に対して、通常は約5倍～10倍程度になり、反応物中の残置モノマーの含有率は低下する。

【0037】本発明の重合方法では、上記のように重合性不飽和結合を有するモノマーと特定の重合開始剤を特定量使用するものであるが、本発明ではさらにノルマルドデシルメルカプタン、ブチルメルカプタン、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオグリコール酸エステルのような連鎖移動剤を併用することが好ましい。このような連鎖移動剤は、使用するモノマー100重量部に対して、通常は、0.001～10重量部、好ましくは0.01～0.5重量部の範囲内の量で使用される。

【0038】なお、本発明の方法では、重合反応は攪拌下に行うことが好ましく、また、反応は、窒素ガスなどの不活性雰囲気下で行うことが好ましい。さらに、使用原料中に溶存する酸素は、反応の進行を妨げることがあるので、本発明の方法に先立って、使用原料中の溶存酸素を除去してから使用することが好ましい。本発明の方法によれば、10時間半減期温度の低い特定の重合開始剤を少量使用して、主として重合熱を利用して反応物の最高温度を100～140℃、好ましくは100℃以上130℃未満の範囲内に制御しているので、塊状重合においても反応が暴走することなく、穏和な条件で反応を行うことができる。

【0039】

【発明の効果】本発明の方法は、重合性不飽和結合を有するモノマーを塊状重合させる方法であって、10時間半減期温度が非常に低い重合開始剤を少量使用して、この重合開始剤による重合反応を開始した後は、この発熱反応の進行に伴う反応熱を主として利用して反応系の最高温度を100～140℃に一気に到達させて、添加した重合開始剤を消費し、使用したモノマーの15～50重量%を重合させる方法である。このように本発明の方法

【実施例1】攪拌機と温度計と窒素ガス配管を備えた容量0.2リットルの四つ口エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)92酸(AA)8g、ノルマルドデシルメルカプタンを投入して、窒素気流中で50℃になるのを停止した。

【0042】次いで、重合開始剤として、(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリ、減期温度30℃/トルエン中)0.0025投入して均一に混合した。重合開始剤添加を続けることにより、3分後に重合熱に見られたが、フラスコを冷却せずに発熱反応させることにより、反応系の温度がた。さらに攪拌を続けることにより、反応重合開始剤は消費されこれ以上の反応系られず、反応の暴走は見られなかった。いて、重合開始剤を分析したところ、添加剤の全量が失活したことが確認された。

【0043】冷却剤として、25℃の2-メチル2-ブチノール(AA)を2g添加すると、器を用いて反応系の温度を100℃以下に引き続き外部冷却を続けて部分重合シロップ得られた部分重合重合シロップは、ポリであり、粘度が50ポイズの粘稠な樹脂【0044】

【比較例1】実施例1において、重合開始剤0.00005gに変えた以外は同様に行おうとしたが、30分経過しても反応重合反応は進行しなかった。

【0045】

【比較例2】実施例1において、重合開始剤2gに変えた以外は同様にして重合反応する。フラスコ内の反応物の温度が一気にし、さらに徐々に温度が上昇し続けていく。度が180℃に達した時点で、これ以上は、反応制御不能に陥ると判断して反応で、反応を強制的に中止した。

【0046】

【比較例3】実施例1において、重合開始剤半減期温度が30℃である2,2'-アゾビ

間半減期温度が30℃である2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)の代わりに、10時間半減期温度が74℃であるベンゾイルパーオキサイドを使用した以外は同様にして重合反応を行ったところ、フラスコ内の反応物の温度が一気に166℃まで達し、さらに徐々に温度が上昇し続けていた。反応物の温度が180℃に達した時点で、これ以上の反応の継続は、反応制御不能に陥ると判断して反応禁止剤を投入して、反応を強制的に中止した。

【0048】

【比較例5】実施例1において、25℃の2-EHAおよび25℃のAAを使用しなかった以外は同様にして重合を行ったが、反応物の温度を100℃未満に冷却するのに20分間を要し、この間に熱重合反応が進行して反応物の粘度が高くなった。得られた部分重合物はポリマー分30%、粘度74ポイズの粘稠な樹脂液であった。

【0049】

【実施例2】実施例1で得られた部分重合シロップを、*

*窒素気流中で、外部冷却装置およびモノにより50℃まで冷却した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.001で均一に混合した。重合開始剤添加したことにより、3分後に重合熱による温度が、フラスコを冷却せずに発熱するまで、117℃に上昇することにより、反応系に重合開始剤は消費されこれ以上の反応系の温度が、10℃以上上昇し、反応の暴走は見られなかった。このため、重合開始剤を分析したところ、添加の全量が失活したことが確認された。

【0050】冷却剤として、25℃の2-EHAおよび25℃のAAを2g添加すると、装置を用いて反応系の温度を100℃以下に下げ、引き続き外部冷却を続けて部分重合シロップを得られた部分重合重合シロップは、ポリマーであり、粘度が310ポイズの粘稠な樹脂液であった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA09 BA07 BB01 BB02 BB08
BB10 FA04 FA05 FB06 FB07
FB10
4J015 AA05 BA06 BA07 BA08 BA10
4J100 AC04P AE18P AQ04P AK07P
AL03P AL04P AL05P AL08P
AL09P AL11P AL15P AL52P
AL63P AM02P AM15P AM21P
AP16P AQ15P BA04P BA77P
BB01P BC04P BC43P BC54P
BC55P BC80P CA01 CA04
FA03 FA18 FA28